

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

B01J 3/00, 19/00, 19/24, 19/26

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/61275

A2

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

19. Oktober 2000 (19.10.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE00/01061

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. April 2000 (07.04.00)

(30) Prioritätsdaten:

<i>y</i> = 1101100000000111		
199 15 721.9	8. April 1999 (08.04.99)	DE
199 35 611.4	3. August 1999 (03.08.99)	DE
199 40 784.3	27. August 1999 (27.08.99)	DE
199 44 781.0	17. September 1999 (17.09.99)	DE
199 58 132.0	2. Dezember 1999 (02.12.99)	DE
100 06 087.0	11. Februar 2000 (11.02.00)	DE
100 07 861.3	21. Februar 2000 (21.02.00)	DE
100 10 300.6	6. März 2000 (06.03.00)	DE

(71)(72) Anmelder und Erfinder: PENTH, Bernd [DE/DE]; St.-Barbara-Str. 1, D-66822 Lebach (DE).

(74) Anwälte: VIEL, Christof usw.; Patentanwälte Vièl & Vièl, Postfach 65 04 03, D-66143 Saarbrücken (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

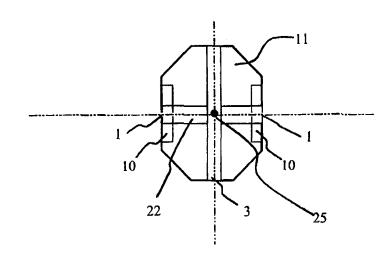
Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR CARRYING OUT CHEMICAL AND PHYSICAL PROCESSES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR DURCHFÜHRUNG CHEMISCHER UND PHYSIKALISCHER **PROZESSE**

(57) Abstract

The invention relates to a method and a device for carrying out chemical and physical processes. The aim of the invention is to be able to carry out such processes with better results and in the same apparatus. To this end, for the initiation of chemical or physical processes the invention provides for at least two liquid media to be injected by means of pumps, preferably high-pressure pumps, into a reactor chamber (5) enclosed by a reactor housing (53) and on to a shared collision point (25), each medium being injected through one nozzle (1). Through an opening (3a) in the reactor chamber a gas, an evaporating liquid, a cooling liquid or a cooling gas is introduced so as to maintain the gas atmosphere in the reactor interior, notably in the collision point (25) of the liquid jets, and to cool the resulting products. The resulting products and excess gas are removed



from the reactor housing (53) via a further opening (3) by positive pressure on the gas input side or negative pressure on the product and gas discharge side.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung chemischer und physikalischer Prozesse. Um diese Prozesse mit besserem Ergebnis und in der gleichen Apparatur durchführen zu können, wird erfindungsgemäss vorgeschlagen, dass zum Initiieren chemischer oder physikalischer Prozessabläufe mindestens zwei flüssige Medien über Pumpen, vorzugsweise Hochdruckpumpen, durch jeweils eine Düse (1) in einen von einem Reaktorgehäuse (53) umschlossenen Reaktorraum (5) auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt (25) gespritzt werden, dass über eine Öffnung (3a) in den Reaktorraum ein Gas, eine verdampfende Flüssigkeit, eine kühlende Flüssigkeit oder ein kühlendes Gas zur Aufrechterhaltung der Gasatmosphäre im Reaktorinneren, insbesondere im Kollisionspunkt (25) der Flüssigkeitsstrahlen, bzw. zur Kühlung der entstehenden Produkte eingeleitet wird und dass die entstehenden Produkte und überschüssiges Gas durch eine weitere Öffnung (3) aus dem Reaktorgehäuse (53) durch Überdruck auf der Gaseintrittsseite oder durch Unterdruck auf der Produkt– und Gasaustrittsseite entfernt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
\mathbf{AU}	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
\mathbf{BF}	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	\mathbf{SG}	Singapur		

WO 00/61275

BESCHREIBUNG

Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung chemischer und physikalischer Prozesse

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung chemischer und physikalischer Prozesse.

Bislang bekannte Verfahren zur Durchführung chemischer und physikalischer Prozesse erfordern jeweils speziell auf die jeweilige Aufgabenstellung zugeschnittene Vorgehensweisen und darauf abgestimmte Vorrichtungen. So können nach den bekannten Vorgehensweisen die nachfolgenden Verfahrenstechniken nicht mit der gleichen Apparatur und gleichzeitig jeweils optimalem Ergebnis durchgeführt werden:

- chemische Reaktionen in Mikroreaktortechnik zwischen Mehrstoffsystemen mit extrem guter Durchmischung, verstopfungsfrei (ohne Fouling) und optimalen Ausbeuten,
- Initiieren physikalischer und chemischer Reaktionen unter Ausnutzung von durch die Verfahrensführung bedingter Kavitation, wie Keramisierung und Ablauf chemischer Reaktionen im Kollisionspunkt,
 - Homogenisierung, Dispergierung, Emulgierung, Sterilisierung und Zellaufschluß,
 - Mikronisierung und Coating.

20

10

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, um diese Prozesse mit besserem Ergebnis und in der gleichen Apparatur durchführen zu können.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass zum Initiieren chemischer oder physikalischer Prozeßabläufe mindestens zwei flüssige Medien über Pumpen, vorzugsweise Hochdruckpumpen, durch jeweils eine Düse in einen von einem Reaktorgehäuse umschlossenen Reaktorraum auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt gespritzt werden, dass über eine Öffnung in den Reaktorraum ein Gas, eine verdampfende Flüssigkeit, eine kühlende Flüssigkeit oder ein kühlendes Gas zur Aufrechterhaltung der Gasatmosphäre im Reaktorinneren, insbesondere im Kollisionspunkt der Flüssigkeitsstrahlen, bzw. zur Kühlung der entstehenden Produkte eingeleitet wird und dass die entstehenden Produkte und überschüssiges Gas durch eine weitere Öffnung aus dem Reaktorgehäuse durch Überdruck auf der Gaseintrittseite oder durch Unterdruck auf der Produkt- und Gasaustrittseite entfernt werden.

WO 00/61275 PCT/DE00/01061

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus den Unteransprüchen 2 bis 4.

Nachfolgend werden die voranstehend aufgeführten einzelnen Verfahrenstechniken besprochen.

10

15

20

25

30

5

Bei existierenden Mikroreaktoren bislang bekannter Bauart werden die Edukte unter anderem durch alternierend versorgte Mikrokanäle zugeführt und in einem darauf senkrecht stehenden Schlitz vermischt und zur Reaktion gebracht. Daher reagieren nach Ablauf der vorgesehenen Reaktionszeit beim Abstellen der Produktzuführung die Edukte in den Reaktorkanälen (da diese nach wie vor im Kontakt miteinander verbleiben) zu reaktorverblockenden Rückständen weiter.

Im erfindungsgemäßen Mikroreaktor stehen die Edukte nicht nur nicht im direkten Kontakt, vielmehr werden die Reaktionsprodukte nach gewünschtem Reaktionsende und Abstellen der Eduktzuführungen durch die Gaszuführung vollständig entleert. Die Eduktausgänge bleiben vollständig räumlich voneinander getrennt. Auch die in den bislang bekannten Mikroreaktortypen stattfindenden Fouling- und Verblockungsprobleme während des Betriebes können nicht auftreten, da die Reaktionskammer, bzw. deren Ausgang so gestaltet ist, dass keine engen Räume auftreten.

Das Verfahren kann dabei so durchgeführt werden, dass exotherm ablaufenden Reaktionen die beim Aufeinandertreffen der Strahlen auftretende thermische Energie entzogen wird. Dies kann dadurch geschehen, dass das Reaktorgehäuse mit einer Kühlung versehen wird. Wesentlich effizienter kann jedoch die Kühlung der Reaktionsedukte und vor allem aber der temperaturerhöhten Reaktionsprodukte im Reaktorgehäuse derart gestaltet werden, dass über zumindest eine zusätzliche Bohrung dem Reaktorgehäuse eine Kühlflüssigkeit oder ein Kühlgas zugeführt wird. Dabei kann der Aggregatszustand des Kühlmediums temperaturbedingt oder druckbedingt oder temperatur- und druckbedingt sein. Es kann sich also beispielsweise um Wasser, um Kohlendioxid, um Ammoniak oder Stoffe mit ähnlichem Aggregatsverhalten unter erhöhtem Druck handeln, wobei der Übergang des Kühlmediums vom flüssigen in den gasförmigen Zustand im Reaktor selbst dadurch stattfinden kann, dass die bei der Reaktion freiwerdende Wärme den Wechsel des Aggregatszustandes bewirkt.. Es ist aber auch eine Ausführung möglich, bei der die Verdunstungskälte eines aus einer Druckgasflasche austretenden Gases, wie z.B. Kohlendioxid dadurch genutzt wird, dass der Reaktorinnendruck mittels des Druckhalteventils unterhalb des Druckes der Druckgasflasche gehalten wird oder dass auf ein Druckhalteventil verzichtet wird.

WO 00/61275 PCT/DE00/01061

Der besondere Vorteil aus der Durchführung solcher Reaktionen im Kollisionspunkt von aus den Edukten gebildeten Mikrostrahlen ergibt sich

- aus der intensiven Vermischung der Edukte im Kollisionspunkt, bedingt durch die für das Verfahren typische Feinheit der Strahlen und deren hoher Aufprallgeschwindigkeit,
- aus der guten Kühlbarkeit der entstehenden Produkte, bedingt durch das relativ große
 Verhältnis von Oberflächen zu Volumina der Flüssigkeiten, vor allem der bei der Kollision
 entstehenden feinen Tröpfchen und resultierenden guten Produktausbeuten durch Vermeidung
 von "hot spots",
- aus den trotz feiner Düsen zu erzielenden hohen Stoffumsätzen, bedingt durch die hohe
 Strahlgeschwindigkeit als Folge hoher Drücke,
 - aus der trotz hoher Strahlgeschwindigkeiten niedrigen Kavitation an Materialwänden durch Verlagerung des Kollisionspunktes in den Gasraum.
- Der Energieinhalt der flüssigen Medien kann auch durch Erhöhen des Pumpendruckes auf über 3000 bar und der daraus resultierenden erhöhten Strahlgeschwindigkeit von über 2 facher Schallgeschwindigkeit so weit gesteigert werden, dass durch die beim Zusammenprall der Strahlen im Kollisionspunkt auftretende hydrodynamische Kavitation Energie für den Ablauf physikalischer und chemischer Reaktionen frei wird.

20

25

5

Ein wesentlicher Aspekt der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz der erfindungsgemäßen Anordnung zur Herstellung nanoskaliger Keramikpartikel. Dabei kreuzen sich die aus zwei oder mehreren Düsen austretenden Flüssigkeiten im gemeinsamen Schnittpunkt. Die in den Flüssigkeiten gelöst oder emulgiert vorliegendenen Reagenzien reagieren dabei zu einem Fällungsprodukt. Statt durch Fällung können die zu keramisierenden Metalloxide oder Metalloxidhydrate auch durch anodisches Auflösen von Metall in einem geeigneten Elektrolyten entstehen.

Durch die im erfindungsgemäßen Verfahren im Reaktormittelpunkt stattfindende Umwandlung
der kinetischen Energie in Kavitationskräfte findet eine Keramisierung der entstandenen, zunächst
amorphen Metalloxidhydrate statt. Die amorphen Metalloxidhydrate, die im amorphen Zustand
ganz allgemein leicht zum Agglomerieren oder gar zum Aggregieren untereinander neigen,
werden durch das Verfahren also gleichzeitig zerkleinert und keramisiert, wobei optional Tenside
die vor dem Keramisieren große Tendenz zum Agglomerieren zusätzlich verhindern. Mit dem

5

10

15

25

erfindungsgemässen Verfahren ist die preiswerte und reaktorschonende Herstellung von Mischmetalloxiden, also keramischen Partikeln, die verschiedene metallische Elemente im Gitter tragen, möglich, welche gleichzeitig hohe Phasenreinheiten besitzen. Diese sind damit hervorragend z.B. als Katalysatoren und Halbleitermaterialien für die Elektronikindustrie geeignet. Beispiele hierfür sind Supraleiter oder Piezomaterialien.

Ziel und erreichter Zweck ist also die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von feinsten, metalloxidhaltigen Niederschlägen und deren gleichzeitige Stabilisierung durch Keramisierung unter Ausnutzung der hohen Kavitationskräfte. Dieses Prinzip der Stoffumwandlung oder Stoffumsetzung durch den im Gasraum befindlichen Kollisionspunkt wird erfindungsgemäß auch auf andere physikalische und chemische Stoffumsetzungen angewendet. Besonders aussichtsreich ist diese Vorgehensweise für Stoffumsetzungen, die unter Überwindung einer Energiebarriere auf ein niedrigeres Gesamtenergieniveau fallen. Es können mit dieser Vorgehensweise demnach katalytisch ablaufende Prozesse unterstützt werden, wobei die Katalysatormenge reduziert wird oder auf den Einsatz von Katalysatoren verzichtet werden kann.

Der besondere Vorteil aus der Durchführung solcher Reaktionen im Kollisionspunkt von aus den Edukten gebildeten Mikrostrahlen hoher Geschwindigkeit im Gasraum ergibt sich

- 20 aus der Möglichkeit, neue chemische und physikalische Umsetzungen durchzuführen,
 - aus der intensiven Vermischung der Edukte im Kollisionspunkt, bedingt durch die für das Verfahren typische Feinheit der Flüssigkeitsstrahlen und deren hoher Aufprallgeschwindigkeit,
 - aus der guten Steuerbarkeit der einzutragenden Energie durch die Wahl des Druckes und der daraus resultierenden Strahlgeschwindigkeit,
 - aus der trotz feiner Düsen zu erzielenden hohen Stoffumsätze, bedingt durch die hohe Strahlgeschwindigkeit als Folge hoher Drücke,
 - aus der trotz hoher Strahlgeschwindigkeiten niedrigen Kavitation an den Reaktorwänden durch Verlagerung des Kollisionspunktes in den Reaktorraum,
- durch die Führung der Flüssigkeitsstrahlen in einem Gasraum, was zu der Vermeidung von
 Energieverlusten durch das Abbremsen der Strahlen in einem flüssigen Medium führt.

WO 00/61275 5 PCT/DE00/01061

Es ist möglich, dass es sich bei den aus den verschiedenen Düsen austretenden Flüssigkeiten um die gleichen oder aber ineinander mischbare Lösungsmittel handelt oder aber, dass diese Flüssigkeiten miteinander Emulsionen bilden.

Es ist möglich, dass die in den Flüssigkeiten befindlichen Reagenzien in diesen Flüssigkeiten entweder gelöst, emulgiert oder dispergiert vorliegen.

10

15

20

30

Bei zumindest einer der Flüssigkeiten kann es sich um eine instabile Emulsion handeln, deren Emulsionsstabilität nur kurzzeitig aufrechterhalten wird und diese Emulsionsstabilisierung durch Umwälzen durch die erfindungsgemäße Anordnung geschieht.

Möglich ist auch, dass es sich bei zumindest einer der Flüssigkeiten um eine Dispersion handelt, wobei die dispergierten Stoffe nach dem beschriebenen Verfahren zerkleinert, deagglomeriert, disaggregiert oder homogenisiert werden. Dabei kann es sich um organische, anorganische oder organisch-anorganische Inhaltsstoffe handeln.

Der besondere Vorteil aus der Durchführung solcher Reaktionen im Kollisionspunkt von aus den Edukten gebildeten Mikrostrahlen hoher Geschwindigkeit ergibt sich

- aus der intensiven Zerkleinerung oder Homogenisierung der Edukte im Kollisionspunkt,
 bedingt durch die für das Verfahren typische Feinheit der Strahlen und deren hoher
 Aufprallgeschwindigkeit.
- der trotz feiner Düsen zu erzielenden hohen Stoffumsätze, bedingt durch die hohe Strahlgeschwindigkeit als Folge hoher Drücke
- des trotz hoher Strahlgeschwindigkeiten niedriger Kavitation an Materialwänden durch
 Verlagerung des Kollisionspunktes in den Gasraum

Es ist möglich, dass es sich bei zumindest einer der Flüssigkeiten um eine Flüssigkeit mit temporär gelösten Inhaltsstoffen handelt, wobei die Inhaltsstoffe im Reaktor ausfallen, auskristallisieren oder eine Phasentrennung durchlaufen und mittels einer weiteren in den Reaktor eingespritzten Flüssigkeit oder der in der Flüssigkeit enthaltenen Inhaltsstoffe an einem weiteren Größenwachstum durch chemische oder physikalische Effekte gehindert werden. Unter einem physikalischen Effekt wird in diesem Zusammenhang das Coaten der Oberfläche entstehender oder auskristallisierender Partikel oder separierender Tröpfehen verstanden, wobei das Coaten dem Verhindern eines weiteren Größenwachstums, dem Schutz gegen weitere Reaktionen im

WO 00/61275 6 PCT/DE00/01061

Reaktor, dem Schutz gegen weitere Reaktionen außerhalb des Reaktors, so wie der Oxidation des fertigen Produktes an der Luft dienen kann. Die temporäre Lösung der Inhaltsstoffe kann dadurch herbeigeführt worden sein, dass die gelösten Inhaltsstoffe vor dem Einspritzen in den Reaktorraum thermisch gelöst wurden.

5

Sofern die dabei entstehenden Produkte emulgiert oder dispergiert vorliegen sollen, kann es sinnvoll sein, zur Stabilisierung dieser Emulsionen oder Dispersionen zusätzlich Tenside zu verwenden. Sinnvoll kann die Verwendung zweier tensidstabilisierter Wasser-in-Öl - Mikroemulsionen sein. Dabei befinden sich die reaktionsfähigen Reagenzien in den jeweiligen, emulgierten Wassertröpfehen der beiden Emulsionen. Beim Zusammentreffen der kinetisch energiereichen Flüssigkeitsstrahlen werden die Tröpfehen zunächst stark zerkleinert. Durch den Stoffaustausch von jeweils mindestens zwei der zerkleinerten Emulsionströpfehen, also dem gelösten, reaktiven Inhalt der Wasserphasen, bildet sich daraus jeweils ein etwas größeres Emulsionströpfehen mit dem Reaktionsprodukt aus den beiden ursprünglichen Tröpfehen.

15

20

25

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Herstellung sogenannter "mikronisierter" Produkte. Gegenüber dem Stand der Technik gelangt man so beispielsweise zu mikronisiertem ß-Karotin. Dabei werden Edukte, die in einer der Zuführlanzen unter Druck heiß gelöst wurden durch den Zusammenprall mit einer geeigneten, z.B. mit Schutzkolloiden versehenen, kühleren Flüssigkeit, gleichzeitig im Stadium der kleinsten, ausfallenden Kristallen schockartig mit einer weiteres Wachstum verhindernden Schicht, im Falle des zuvor in Alkohol oder einem anderen Lösungsmittel heiß gelösten ß-Karotin, mit einer hydrophilisierenden Gelatineschicht überzogen.

Diese Vorgehensweise wird dabei jeweils angepaßt auf den jeweiligen Anwendungsfall in Chemie, Pharmazie, Medizin oder Kosmetik.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß durch die in der erfindungsgemäßen Anordnung im Strahlenschnittpunkt stattfindende Umwandlung der kinetischen Energie in Scher- und Kavitationskräfte mehrere Ziele in Lösungen, Emulsionen, Dispersionen und Suspensionen erreicht werden sollen:

30 er

Durchführung chemischer und physikalischer Reaktionen bei inniger Durchmischung von Reaktionskomponenten ohne Reaktorverstopfung,

WO 00/61275 7 PCT/DE00/01061

 zusätzlicher Eintrag von Energie zur Durchführung chemischer und physikalischer Reaktionen und Umwandlungsprozesse bei gleichzeitiger inniger Durchmischung von Reaktionskomponenten,

- Homogenisierung, Emulgierung, Teilchenzerkleinerung, Disaggregation, Deagglomeration,
 Zellaufschluß, Sterilisierung ohne Materialverschleiß,
- Herstellung mikronisierter, gecoateter Produkte.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wurde eine Vorrichtung zur Durchführung chemischer und physikalischer Prozesse geschaffen, wobei mindestens zwei Düsen mit jeweils zugeordneter Pumpe und Zuführleitung zum Spritzen von jeweils einem flüssigen Medium in einen von einem Reaktorgehäuse umschlossenen Reaktorraum auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt vorgesehen sind, dass eine erste Öffnung in dem Reaktorgehäuse vorgesehen ist, durch die ein Gas, eine verdampfende Flüssigkeit, eine kühlende Flüssigkeit oder ein kühlendes Gas zur Aufrechterhaltung der Gasatmosphäre im Reaktorinneren, insbesondere im Kollisionspunkt der Flüssigkeitsstrahlen, bzw. zur Kühlung der entstehenden Produkte einleitbar ist, und dass eine weitere Öffnung zum Entfernen der entstehenden Produkte und von überschüssigem Gas aus dem Reaktorgehäuse vorgesehen ist.

Vorteilhafte Ausgestaltungen dieser Vorrichtung ergeben sich aus den Unteransprüchen 6 bis 16.

20

25

30

5

10

15

Optional wird der Reaktor als Mikroreaktor ausgelegt, der durch sein großes Verhältnis von Oberfläche zu Reaktorvolumen eine rasche Abfuhr überschüssiger Energie ermöglicht. Die Wände des Reaktionsbehälters sind in diesem Fall so ausgelegt, dass der Transport der thermischen Energie durch Kühlmedien oder Heizmedien erfolgt, die günstigerweise in einem separaten Kreislauf geführt werden.

Der Reaktor ist neben den als Düsen gestalteten Eintrittsöffnungen nicht nur mit einem Produktablauf versehen, sondern enthält auch zumindest noch einen weiteren Eingang, der das Begasen zur Aufrechterhaltung einer vorgegebenen Atmosphäre im Reaktor ermöglicht. Hierbei kann es sich um Inertgas, aber auch um ein gasförmiges Reagens handeln. Der Produktablauf ist mit einem geregelten Druckhalteventil versehen, so dass der Reaktorinnendruck auf einem Level gehalten werden kann, bei dem das Gas im flüssigen, oder überkritischen oder unterkritischen Zustand vorliegt.

Der Reaktor kann als Zweistrahlreaktor, Dreistrahlreaktor oder Mehrstrahlreaktor ausgeführt werden. Charakteristisch für die vorliegende Erfindung ist eine Prozeßführung, bei der die kollidierenden Strahlen in einem Gasraum aufeinandertreffen. Dies bedeutet, dass der Kollisionspunkt, in dem die Strahlen aufeinandertreffen, nicht an einer Gefäßwand oder einer Rohrwand anliegt.

Der Reaktor kann auf seinem Außenmantel thermostatisierbar ausgelegt sein, so dass überschüssige Energie, die aus der Reaktion selbst oder aus der Kavitationsenergie entsteht, abgeführt werden kann oder dass zusätzliche Energie zugeführt werden kann.

10

15

20

25

5

Dabei treffen sich im Falle einer Zwei-Strahl-Anordnung zwei Strahlen von aus zwei Düsen austretenden Flüssigkeiten in einem gemeinsamen Kollisions- oder Kavitationspunkt. Die hydrodynamische Energie der Strahlen führt dabei am Kollisionspunkt der Flüssigkeits- oder Lösungsmittelstrahlen in Abhängigkeit von den eingesetzten Substanzen und der Geschwindigkeit der Strahlen zum Auftreten hoher Scher- und Kavitationskräfte. Die in den Flüssigkeiten gelösten, emulgierten oder dispergierten Reagenzien homogenisieren oder reagieren dabei chemisch oder physikalisch zu dem gewünschten Endprodukt.

Die Zufuhr zusätzlicher Energie kann statt im Reaktor in einer oder mehreren der eduktzuführenden Leitungen geschehen.

Die Zufuhr zusätzlicher Energie ist nützlich, wenn z.B. schlecht lösliche aber thermisch empfindliche Eduktkomponenten in einem der Eduktstrahlen gelöst werden sollen um zeitlich in sehr kurzem Abstand danach im Reaktor abgekühlt und die dabei wieder ausfallenden oder auskristallisierenden Kristalle oder Tröpfchen während des Abkühlens mit einer aus einer weiteren Düse stammenden Komponente fixiert werden soll. Durch die Wahl eines sehr engen Durchmessers der produktzuführenden, geheizten Lanze kann so die Verweilzeit des empfindlichen Produktes bei erhöhter Temperatur niedrig gehalten werden.

Die gewählte Temperatur kann grundsätzlich, wegen des hohen Druckes in der Lanze, erheblich über dem Siedepunkt des Lösungsmittels bei Raumtemperatur liegen. Als Lösungsmittel kommen demnach auch Medien als Lösungsmittel in Frage, die bei Raumtemperatur als Gase vorliegen.

WO 00/61275 9 PCT/DE00/01061

Wesentlicher Inhalt der vorliegenden Erfindung ist die technische Ausführung der Düsenanordnung und deren Betrieb. Diese Anordnung ist in jedem Fall so gestaltet, dass der Zusammenprall zweier, dreier oder mehrerer Flüssigkeitsstrahlen und die daraus resultierende Kavitation im materialfernen Raum stattfindet. Die beiden Strahlen haben demnach zur Zeit und am Ort ihrer Kavitation jeweils das strahlbildende Rohr oder sonstige Druckbehältnis hin zum Reaktor, dessen Innendruck über ein Druckhalteventil und die Zufuhr von Gas auf einem vorbestimmbaren Level gehalten wird, durch eine Düse bereits verlassen und kollidieren als freie Strahlen im Gasraum. Ziel der Verlagerung der Kavitation in einen materialfernen Raum ist dabei die Verhinderung von Materialverschleiß, wie er dort regelmäßig auftritt, wo Kavitation an Materialwänden stattfindet. Unter "materialfern" wird dabei verstanden, dass in der Umgebung des Kollisionspunktes der Strahlen eine gasförmige Atmosphäre aufrechterhalten wird. Wesentlicher Inhalt der vorliegenden Erfindung ist insbesondere auch die Tatsache, dass die kollidierenden Strahlen durch die umgebende Gasatmosphäre vor ihrem Zusammenprall nicht bereits durch das Vorhandensein einer umgebenden Flüssigkeit abgebremst werden können.

15

10

5

Erfindungsgemäß ist eine Ausführung weiterhin so gestaltet, dass in dieser Anordnung zwei Düsen auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt fest justiert sind und dadurch eine nachträgliche Justierung der Düsen auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt nicht möglich und auch nicht erforderlich ist.

20

25

Erfindungsgemäß ist eine weitere Ausführung so gestaltet, dass in dieser Anordnung die Düsen auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt justierbar sind. Dies geschieht dadurch, dass die düsentragenden Lanzen in einer justierbaren Vorrichtung gelagert sind. Der Reaktor ist in diesem Fall so ausgeführt, dass er zumindest zwei Eintrittsöffnungen, bevorzugt drei Eintrittsöffnungen im Winkel von 120 Grad in etwa der gleichen Ebene besitzt, die gegen die Lanzen mit Dichtungen abgedichtet werden. Weiterhin besitzt der Reaktor einen Produktablauf, ein Druckhalteventil, eine Gaszuführung und eine Öffnung zur Prozeßkontrolle, z.B. mittels eines Endoskopes.

30 Ma

Die verwendeten Düsen bestehen aus einem möglichst harten und dadurch verschleißarmen Material. Hierfür kommen Keramiken, wie Oxide, Carbide, Nitride oder Mischverbindungen in Frage, wobei insbesondere Aluminiumoxid, vorzugsweise als Saphir oder Rubin, aber auch Diamant besonders geeignet ist. Es kommen als Hartstoffe auch Metalle, insbesondere gehärtete Metalle in Frage.

WO 00/61275 10 PCT/DE00/01061

Erfindungsgemäß kann dazu zwischen beiden Hartstoffscheiben eine als Abstandshalter dienende Scheibe gebracht werden, die entweder ebenfalls aus Hartstoff, aber auch aus einem anderen Material, bevorzugt einem Metall bestehen kann. Dieser Abstandshalter kann erfindungsgemäß derart gestaltet sein, dass er gleichzeitig als Fassung für die Hartstoffscheiben dient.

5

Im folgenden werden beispielhafte Ausführungen der Erfindung anhand von Zeichnungen erläutert.

Es zeigen

10

Fig. 1 und 1b technische Ausführungen eines Düsenkörpers,

Fig. 2

ein Ausführungsbeispiel für einen Düsenkörper,

15

Fig. 3,

Fig. 4 und

Fig. 5

andere Ausführungsbeispiele von Düsenkörpern,

20

25

30

Zwei Düsensteine (10), die z.B. aus Saphir, Rubin oder Diamant bestehen, sind mit aufeinandergerichteten Bohrungen (1) versehen, welche als Düsen dienen. Die Bohrungen (1) haben einen Durchmesser von 0,5 μm - 2000 μm, bevorzugt von 10 μm - 500 μm, besonders bevorzugt von 50 μm - 200 μm. Die Düsensteine (10) sind eingebettet in einen metallischen Körper (11), der mit zwei Bohrungen (3, 22) versehen ist. Die Bohrungen (3, 22) des metallischen Körpers (11) haben Durchmesser, die ein Mehrfaches des Durchmessers der Bohrungen (1) der Düsensteine (10) betragen und die Bohrung (22) fluchtet mit den Bohrungen (1) der Düsensteine (10). Die technische Ausführung der Einbettung der Düsen erfolgt nach dem Stand der Technik. Die Bohrung (3) des metallischen Körpers (11) ist um 90 ° zu der Bohrung (22) angeordnet und dient dem Ablauf der Reaktionsprodukte. Im (nicht materiell existierenden) Kollisions- oder Kavitationspunkt (25) treffen sich im praktischen Betrieb demnach die beiden durch die Düsen (1) gebildeten Strahlen des durch Pumpen (nicht dargestellt) durch die Düsensteine (10) geförderten flüssigen Mediums und verlassen nach ihrer Umwandlung, die eine Änderung physikalischer und/oder chemischer Eigenschaften darstellen kann, den metallischen Körper (11) durch die

WO 00/61275 11 PCT/DE00/01061

Bohrung (3), in dem ein Druckhalteventil (nicht dargestellt) eingebaut ist. Über das gegenüberliegende Ende der Bohrung (3) wird optional zusätzlich Gas zugeführt. Dieses Gas dient als Inertgas zum Freihalten des durch die beiden Bohrungen gebildeten Gasraumes von Flüssigkeit, kann aber auch alternativ oder zusätzlich als Reaktionsgas dienen.

5

10

15

20

25

Eine weitere Ausführung (Fig. 1b) besteht aus der Kombination zweier handelsüblicher Wasserstrahlschneiddüsen (11) mit einem Düsenaufnehmer (13). Die Wasserstrahlschneiddüsen (11), bestehen aus jeweils einem Düsenkörper und einem in den Düsenkörper eingebetteten Düsenstein (10), wobei die Düse jeweils mit dem Düsenausgang (12) in die Bohrung (23) eines Düsenaufnehmers (13) integriert ist. Die axiale Bohrung (22) der Wasserstrahlschneiddüsen (11) weist einen Durchmesser auf, der ein Mehrfaches der Bohrung (1) des Düsensteins (10) beträgt. Der Düsenaufnehmer (13) ist neben der Bohrung (23) für die Aufnahme der Düsen mit einer zusätzlichen, senkrecht dazu angeordneten Bohrung (3) versehen, die der Gaszuführung und gegenüberliegend der Produktabführung dient. Der Düsenaufnehmer bildet zusammen mit den beiden Düsen den Gesamt-Düsenkörper.

Die Anordnung kann alternativ, wie in FIG. 3 und FIG. 4 dargestellt, so gestaltet sein, dass statt des Düsensteins (10) zwei Hartstoffscheiben (10 b), die jeweils zumindest eine als Düse dienende Bohrung (1) tragen, in der Ebene (26) direkt aufeinandergepreßt werden, wobei die Bohrungen (1), über beide Hartstoffscheiben (10 b) betrachtet, durchgängig sind, sich also jeweils exakt gegenüberliegen. Weiterhin tragen beide Hartstoffscheiben (10 b) auf der gemeinsamen Berührungsfläche (26) jeweils eine Vertiefung (21), die dafür sorgt, dass die im Kollisionspunkt (25) stattfindende Kavitation nur innerhalb der flüssigen Phase in umgebender Gasphase stattfindet und somit nicht materialabtragend wirken kann. Weiterhin besitzt die erfindungsgemäße Anordnung einen seitlichen Ablauf der aus der Kavitation im Kollisionspunkt (25) hervorgegangenen Produkte. Dieser Ablauf kann derart gestaltet sein, dass zumindest eine der beiden Hartstoffscheiben mit zumindest einer seitlichen Bohrung oder zumindest einer seitlichen Ablaufrille (3), sowie einer gegenüberliegendenGaszuführung (3) versehen ist. Diese Ausführung gilt also für den Fall, dass die beiden Hartstoffscheiben ohne Abstandshalter direkt aufeinandergebracht werden.

30

Eine weitere Ausführung der vorliegenden Erfindung sieht die Herstellung und Verwendung eines einzigen Hartstoffkörpers nach FIG. 5 vor. Dies geschieht dadurch, dass in einen Hartstoffkörper (10 c) zwei sich kreuzende Bohrungen (1, 3) eingebracht werden. Dabei unterscheiden sich die

beiden Bohrungen in ihrem Durchmesser derart, dass die Bohrung für die Düsen (1) zur Zuführung der Flüssigkeitsstrahlen zum Kollisionspunkt zumindest auf einer Teillänge einen kleineren Durchmesser als die zur seitlichen Gaszuführung und zum seitlichen Abtransport der Reaktionsprodukte aus den kollidierten Strahlen vorgesehene Bohrung (3) aufweist. Der so hergestellte Hartstoffkörper (10 c) wird in einen geeigneten metallischen Düsenkörper eingebettet.

5

10

15

20

25

Den Einbau der Düsen in handelsübliche Hochdruckapparatur zeigt Fig. 2. Zwei in der Wasserstrahlschneidetechnik übliche Rohrlanzen (31) mit konischen Enden und jeweils einem Gewinde auf der Außenseite werden mittels einer Doppelmuffe (33) unter Einschluß des entgegengesetzt konischen Düsenkörpers (35) zusammengeschraubt. Die Abdichtung der Rohrlanzen (31) gegen den Düsenkörper (10) erfolgt metallisch an den Flanken (32) der konischen Metallflächen. Zur Ableitung des im Düsenkörper (10) gebildeten Produktes ist die Doppelmuffe (33) mit einer produktableitenden Bohrung (34) versehen. In die produktableitende Bohrung (34) kann ein Druckhalteventil zur Aufrechterhaltung eines definierbaren Gegendruckes in der Kavitationszone integriert sein. Über die Bohrung (44) wird Gas zugeführt.

Die temporäre Lösung der Inhaltsstoffe kann dadurch herbeigeführt worden sein, dass die gelösten Inhaltsstoffe vor dem Einspritzen in den Reaktorraum thermisch gelöst werden. Dabei kann beispielsweise die Rohrlanze (31) als Heizrohr dienen.

Eine weitere Ausführung der vorliegenden Erfindung sieht die Verwendung zumindest zweier, bevorzugt dreier, oder mehrerer handelsüblicher mit Düsen bestückter Lanzen, wie sie in der Wasserstrahlschneidetechnik üblicherweise verwendet werden, vor, durch welche Flüssigkeit in ein Reaktorgehäuse auf einen in einer Gasatmosphäre befindlichen, gemeinsamen Kollisionspunkt eingespritzt wird. Die Lanzen sind dabei justierbar gelagert. Dieser Reaktor besitzt zusätzlich einen mit einem Druckhalteventil versehenen Produktablauf und eine Gaszuführung zum Aufrechterhalten der Gasatmosphäre.

In FIG. 6 ist eine derartige Ausführung abgebildet. Drei Lanzen (51) sind mit justierbaren Lagern (52) auf einer Platte (50) in einem Winkel von 120° zueinander fixiert. In der Mitte der Anordnung befindet sich das eigentliche Reaktorgehäuse (53), welches mit Bohrungen in Richtung der auf den Lanzen (51) befindlichen Düsen versehen ist. Der Innenraum (55) des

WO 00/61275 13 PCT/DE00/01061

Reaktorgehäuses (53) ist mit einem Produktausgang (nach unten) und einer Gaszuführung, die sich im Deckel des Reaktorgehäuses (53) befinden kann, versehen.

PATENTANSPRÜCHE

- Verfahren zur Durchführung chemischer und physikalischer Prozesse, dadurch gekennzeichnet, dass zum Initiieren chemischer oder physikalischer Prozeßabläufe
 mindestens zwei flüssige Medien über Pumpen, vorzugsweise Hochdruckpumpen, durch jeweils eine Düse (1) in einen von einem Reaktorgehäuse umschlossenen Reaktorraum auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt (25) gespritzt werden, dass über eine Öffnung (3 a) in den Reaktorraum ein Gas, eine verdampfende Flüssigkeit, eine kühlende Flüssigkeit oder ein kühlendes Gas zur Aufrechterhaltung der Gasatmosphäre im Reaktorinneren, insbesondere im Kollisionspunkt (25) der Flüssigkeitsstrahlen, bzw. zur Kühlung der entstehenden Produkte eingeleitet wird und dass die entstehenden Produkte und überschüssiges Gas durch eine weitere Öffnung (3) aus dem Reaktorgehäuse durch Überdruck auf der Gaseintrittseite oder durch Unterdruck auf der Produkt- und Gasaustrittseite entfernt werden.
- 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die flüssigen Medien unter einem Druck von mehr als 50 bar, bevorzugt mehr als 500 bar, besonders bevorzugt von 1.000 bis 4.000 bar in den Reaktorraum gespritzt werden.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass durch materialferne
 Verlagerung des Kollisionspunktes Materialverschleiß an den inneren Oberflächen des Reaktors vermindert bzw. vermieden wird.
 - 4. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei den chemischen oder physikalischen Prozessen um
 - Durchführung chemischer oder physikalischer Reaktionen bei inniger Durchmischung der Reaktionskomponenten,
 - Reaktionsführung mit zusätzlichem Energieeintrag durch flüssigkeitsinterne Kavitation oder kavitationsähnlicher Energieform oder
 - Homogenisierung in einer oder verschiedenen Flüssigkeiten emulgierter, suspendierter, agglomerierter, aggregierter oder dispergierter Stoffe, Zellaufschluß oder Sterilisierung,
 - Herstellung mikronisierter, oberflächengecoateter oder oberflächenmodifizierter Produkte

handelt.

25

30

WO 00/61275 15 PCT/DE00/01061

5. Vorrichtung zur Durchführung chemischer und physikalischer Prozesse, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Düsen (1) mit jeweils zugeordneter Pumpe und Zuführleitung zum Spritzen von jeweils einem flüssigen Medium in einen von einem Reaktorgehäuse umschlossenen Reaktorraum auf einen gemeinsamen Kollisionspunkt (25) vorgesehen sind, dass eine erste Öffnung (3 a) in dem Reaktorgehäuse vorgesehen ist, durch die ein Gas, eine verdampfende Flüssigkeit, eine kühlende Flüssigkeit oder ein kühlendes Gas zur Aufrechterhaltung der Gasatmosphäre im Reaktorinneren, insbesondere im Kollisionspunkt (25) der Flüssigkeitsstrahlen, bzw. zur Kühlung der entstehenden Produkte einleitbar ist, und dass eine weitere Öffnung (3 b) zum Entfernen der entstehenden Produkte und von überschüssigem Gas aus dem Reaktorgehäuse vorgesehen ist.

- 6. Vorrichtung gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die erste Öffnung (3a) mit der weiteren Öffnung (3 b) fluchtet.
- 7. Vorrichtung gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Pumpen Hochdruckpumpen sind, wobei ein Druck von mehr als 50, vorzugsweise von mehr als 500 bar, besonders bevorzugt von 1.000 bis 4.000 bar erreichbar ist.
- 8. Vorrichtung gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Düsen (1) keramische Düsen oder Diamantdüsen sind.
 - 9. Vorrichtung gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Düsendurchmesser kleiner als 2 mm, vorzugsweise kleiner als 0,5 mm, besonders vorzugsweise kleiner als 0,3 mm ist.

25

30

5

10

10. Vorrichtung gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die beiden Düsen (1) in den gegenüberliegenden Seiten eines einzigen Düsensteins (10) derart eingebettet sind, dass die Düsen (1) direkt aufeinandergerichtet sind und eine erste, axiale Bohrung (22) in dem Düsenstein (10) mit gegenüber den Düsendurchmessern mehrfach größerem Durchmesser die beiden Düsen (1) verbindet, und dass an dem Düsenstein (10) eine weitere, radiale Bohrung (3 a, 3 b) mit ebenfalls gegenüber den Düsendurchmessern mehrfach größerem Durchmesser vorgesehen ist.

WO 00/61275 16 PCT/DE00/01061

11. Vorrichtung gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Düsenaufnehmer (13) vorgesehen ist, der eine erste Bohrung (23) aufweist, in die beidseits Düsen (11), bestehend aus jeweils einem Düsenkörper und einem darin eingebetteten Düsenstein (10) eingesetzt werden und daß eine um 90° zu der ersten Bohrung (23) versetzte zweite Bohrung (3) in dem Düsenaufnehmer (13) vorgesehen ist.

- 12. Vorrichtung gemäß Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Düsenstein (10) an den beiden mit Düsen (1) bestückten Seiten konisch ausgebildet ist und zwischen zwei in der Wasserstrahlschneidetechnik üblichen Rohrlanzen (31) mit konischen Enden mittels einer Doppelmuffe (33) befestigt ist und dass die Doppelmuffe (33) zur Ableitung des im Düsenkörper gebildeten Produktes mit einer produktableitenden Bohrung (34) vorgesehen ist.
- 13. Vorrichtung gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die flüssigen Medien über Pumpen durch zwei aus Hartstoffscheiben (10 b) gebildete Düsen (1) in einem gemeinsamen Kollisionspunkt (25) zur Reaktion gebracht werden, wobei die beiden Düsen (1) direkt aufeinandergepreßt werden und die beiden Düsen (1), über beide Hartstoffscheiben (10 b) betrachtet, durchgängig sind und die beiden Hartstoffscheiben (10 b) auf den sich berührenden Flächen jeweils eine Vertiefung tragen und parallel zu den Flächen einen seitlichen Ablauf (3) besitzen.

20

25

5

10

15

- 14. Vorrichtung gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zwei flüssigen Medien über Hochdruckpumpen in einem aus einer Hartstoffscheibe (10 c) gebildeten Düsenkörper in einem gemeinsamen Flüssigkeitsschnittpunkt zur Reaktion gebracht werden, wobei die Hartstoffscheibe (10 c) zwei sich kreuzende Bohrungen (1, 3) mit unterschiedlichen Durchmessern aufweist, wobei die dünnere Bohrung (1) ein von den beiden Seiten zu betreibendes Düsenpaar bildet und die dickere Bohrung (3), die durchgängig oder eine Sackbohrung sein kann, dem Ablauf der Reaktionsprodukte dient und dass der so gebildete Düsenkörper in einen metallischen Düsenkörper eingebettet ist.
- 15. Vorrichtung gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Reaktorgehäuse thermostatisierbar ist.
 - 16. Vorrichtung gemäß Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Zuführleitungen und/oder die Düsen thermostatisierbar ausgelegt sind.

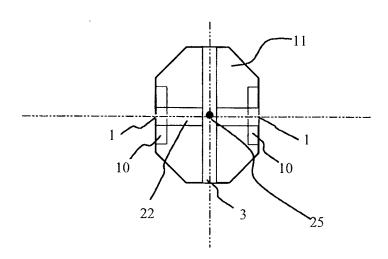


FIG. 1

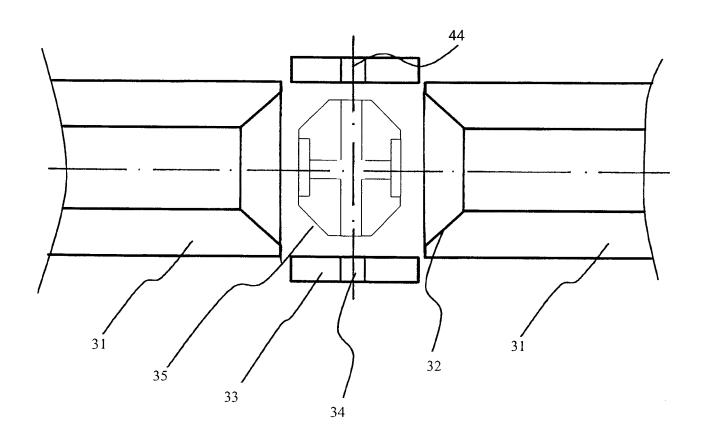
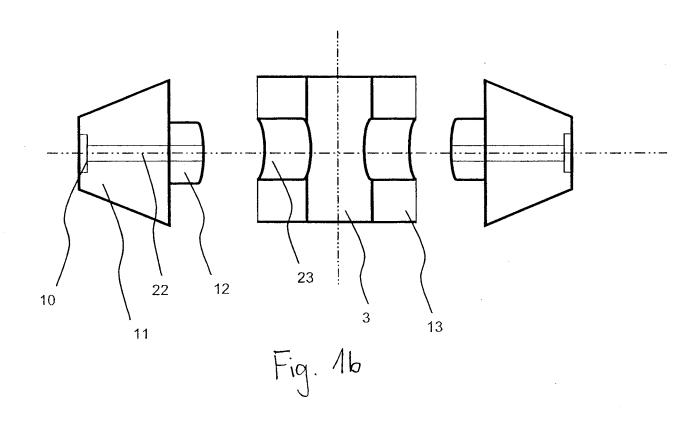


FIG. 2



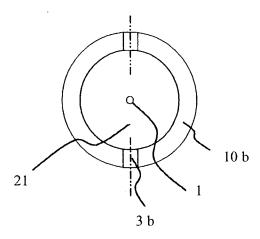


FIG. 3

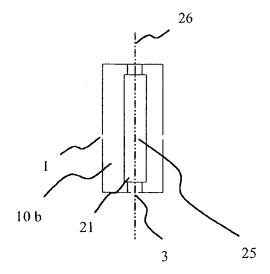


FIG. 4

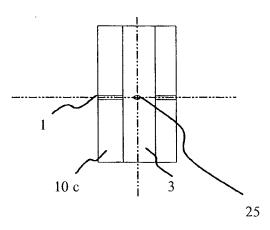


FIG. 5

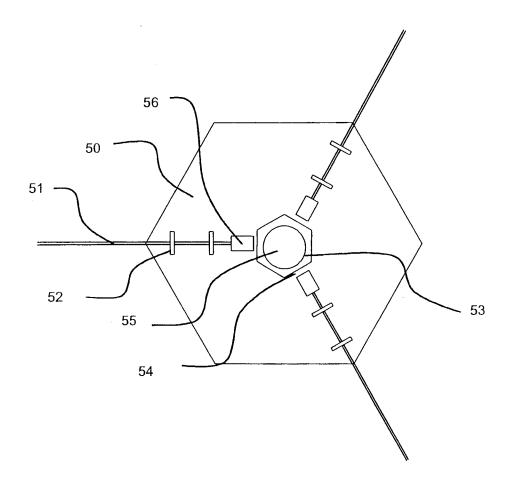


FIG. 6